

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-516246

(P2002-516246A)

(43)公表日 平成14年6月4日(2002.6.4)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 01 B 13/22  
7/03

識別記号

F I

C 01 B 13/22  
7/03

テ-マ-コ-ド(参考)

4 G 0 4 2  
C

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21)出願番号 特願2000-550784(P2000-550784)  
(86) (22)出願日 平成11年5月26日(1999.5.26)  
(85)翻訳文提出日 平成12年11月27日(2000.11.27)  
(86)国際出願番号 PCT/US99/11551  
(87)国際公開番号 WO99/61370  
(87)国際公開日 平成11年12月2日(1999.12.2)  
(31)優先権主張番号 09/085,650  
(32)優先日 平成10年5月27日(1998.5.27)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP, MX

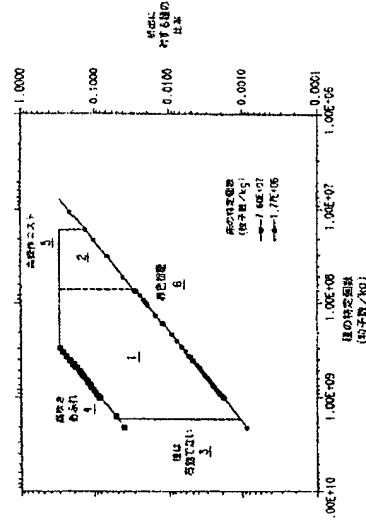
(71)出願人 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー  
E. I. DU PONT DE NEMO  
URS AND COMPANY  
アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート 1007  
(72)発明者 イーストハム ドナルド ヒューバート  
アメリカ合衆国 77904 テキサス州 ビクトリア マスターーズ ドライブ 606  
(74)代理人 弁理士 谷 義一 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属塩化物の熱加水分解における粒子サイズ制御

(57)【要約】

金属塩化物の熱加水分解用の、流動床反応装置における粒子サイズを制御する方法を提供するものである。該方法は、該床に種物質を添加することを含み、該種物質の添加速度は式:  $SR = DR \times BSP / (SSP - BSP)$  で定義され、式中、 $SR$ =種物質添加速度、 $DR$ =金属酸化物析出速度、 $BSP$ =サイズが50ミクロンより大きい該床物質の特定個数、および $SSP$ =サイズが50ミクロンより大きい該種物質の特定個数である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状の床物質を含む流動床反応装置で金属塩化物を熱加水分解して、塩化水素(HCl)と、該床物質上に析出する金属酸化物と、該反応装置から排出される微粒子金属酸化物とを形成する方法であって、ここで、該微粒子金属酸化物は回収されて該反応装置に再利用され、改良として以下の工程を含み、

- (a) 該床物質の目標特定個数を選択する工程、ここで、該目標特定個数はキログラムあたり $7.60 \times 10^7$ から $1.77 \times 10^6$ 粒子の範囲内である；
- (b) 該反応装置への金属塩化物の添加速度を選択する工程；
- (c) 該床物質上で該金属酸化物が析出する速度を該金属塩化物添加速度に基づいて決定する工程；および
- (d) 種物質を該床物質に添加する工程、ここで、該種物質はキログラムあたり $1.40 \times 10^7$ 粒子以上の特定個数を有し、該種の添加速度は、

## 【数1】

$$SR = DR \times \frac{BSP}{(SSP - BSP)}$$

で定義され、式中、 $SR$  = 種添加速度、 $DR$  = 金属酸化物析出速度、 $BSP = 50$ ミクロンより大きい床物質の特定個数、および $SSP = 50$ ミクロンより大きい種物質の特定個数である；

これによって、該床物質の特定個数をキログラム当たり約 $7.60 \times 10^7$ から約 $1.77 \times 10^6$ 粒子の範囲内に制御することを特徴とする方法。

【請求項2】 追加工程が前記床物質の現在の特定個数を決定することを含み、かつ該目標特定個数が、該床物質の粒子サイズが増大するように、該現在の特定個数より少ないことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】 追加工程が前記床物質の現在の特定個数を決定することを含み、かつ該目標特定個数が、該床物質の粒子サイズが低下するように、該現在の特定個数より多いことを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】 前記方法が種が過剰である床を修正するために用いられ、前記床物質の粒子サイズが経時的に低下することを特徴とする請求項1に記載の方

法。

【請求項5】 前記方法が種が過少である床を修正するために用いられ、前記床物質の粒子サイズが経時的に増大することを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記種物質の平均粒子サイズが、50から300ミクロンであることを特徴とする請求項1から5に記載の方法。

【請求項7】 前記種物質の平均粒子サイズが、50から180ミクロンであることを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記金属塩化物が酸洗い廃液を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】 前記金属塩化物がチタン含有物質を塩素化する工程からの副生成物を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】 前記金属塩化物が粒状コークスを含むことを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記種物質が、酸化鉄、シリカ、二酸化チタン、ジルコン砂、ジルコニア、シリケート、鉱物砂、アルミナ、製鋼所由来のスラグ物質、およびそれらの混合物を含むことを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】 前記金属塩化物が不活性固体を含み、前記不活性固体が種物質として作用することを特徴とする請求項9または10のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

(発明の背景)

(発明の分野)

本発明は、流動床熱加水分解 (fluid bed pyrohydrolysis) によって金属塩化物から金属酸化物を製造する改良された方法に関する。具体的には、本発明は流動床における粒子サイズを制御する方法を提供するものである。

### 【0002】

(関連技術の説明)

流動床熱加水分解は、たとえば熱間圧延鋼の洗浄から発生する酸洗い廃液中のHClの再生のために、商業的に実施されている公知の技術である。この方法において、金属塩化物は水存在下で熱的に分解し、金属酸化物と塩化水素を生成する。この金属酸化物が主として、上記流動床の粒子上に析出する。熱加水分解は、粒状で、耐摩耗性で、無塵で、残存塩素含有量が低い、金属酸化物を製造する点で、スプレーロースティングのような他の技術よりも有用である。

### 【0003】

流動床熱分解における最大の問題の1つが、粒子サイズ制御であることは周知である。連続的に金属酸化物が析出することによる該流動床物質の粗粒化では、たとえば該床の内容物を置換するための工程を停止するような必要性を回避するために、積極的な粒子サイズの制御が必要である。該床の粗粒化は、例えば吸着体およびスクラバーを詰まらせるような下流での問題や、粉塵が大気中に散逸すると環境問題になる可能性のある粉塵生成の問題を引き起こし得る。該金属酸化物が酸化鉄の場合、粉塵は「赤色粉塵」として知られる。赤色粉塵は、酸化鉄の微粒子から構成されている。

### 【0004】

モニタリングの労力を最小限にし、該反応装置の操作時間を最長にし、該床の内容物を置換するための操作停止の必要性を制限する、粒子サイズ制御の方法を有することが望ましい。粒子サイズ制御の改良は、金属酸化物の品質、床の流動

化、燃料の燃焼、金属酸化物の析出挙動および該プロセスのエネルギー効率に良い影響を与えることになる。

#### 【0005】

流動床反応装置での粒子サイズ制御に関して既に研究された方法には、還元条件下での床の操作、床上の供給ランス位置の使用、膨張したフリーボードの使用がある。微細な種粒子を添加することも公知である。

#### 【0006】

粒子サイズ制御の1つの具体的な方法は、床から生成物を回収し、生成物から微粒子を選別し、該床にこの物質を戻すものである。選別工程が省略される場合には、粉碎工程が必要になるだろう。しかしながらこの方法では、高頻度で保守整備を伴う傾向にあり、オペレーターが多大な注意を払う必要性がある。さらに、この方法は一時的な解決策であり、該床の粗粒化により高頻度な操作停止および／または断続的な操作につながり得る。

#### 【0007】

サイクロンは、該反応装置から吹き出した「サイクロン微粒子」として知られる微粉碎した金属酸化物（粉塵）を集塵するのに使用してきた。この物質、すなわちサイクロン微粒子は、該反応装置に再利用することができる。この再利用は状態を改善するが、該床の粒子サイズの全体的な制御を達成するものではない。

#### 【0008】

金属塩化物の熱加水分解において、種物質を添加することは公知であるが、従来から、試行錯誤が種物質の添加を制御するための基本であった。残念なことに、これらの方法では、粒子サイズの制御において十分に成功していない。結局のところ、床中の粒子は大きくなりすぎ、新しく形成される金属酸化物粒子が析出するには不十分な表面積になり、粉塵が形成され、床の内容物の廃棄が必要となり、生産量の損失を招き、燃料使用が増大し、労働力の要求性が高まる。

#### 【0009】

したがって、熱加水分解においては、当該技術分野で現在公知のこれらの方法の課題点を克服する粒子サイズ制御の方法が依然として必要とされている。本発

明は、この必要性を満たすものである。

### 【0010】

#### (発明の概要)

本発明は、粒状の床物質を含む流動床反応装置で金属塩化物を熱加水分解して、塩化水素 (HCl) と、該床物質上に析出する金属酸化物と、該反応装置から排出される微粒子金属酸化物とを形成する方法であって、ここで、該微粒子金属酸化物は回収されて該反応装置に再利用され、改良として以下の工程を含み、

- (a) 該床物質の目標特定個数 (specific population) を選択する工程、ここで、該目標特定個数はキログラムあたり  $7.60 \times 10^7$  から  $1.77 \times 10^6$  粒子の範囲内である；
- (b) 該反応装置への金属塩化物の添加速度を選択する工程；
- (c) 該床物質上で該金属酸化物が析出する速度を、該金属塩化物添加速度に基づいて決定する工程；および
- (d) 種物質を該床物質に添加する工程、ここで、該種物質はキログラムあたり  $1.40 \times 10^7$  粒子以上の特定個数を有し、該種の添加速度は、

### 【0011】

#### 【数2】

$$SR = DR \times \frac{BSP}{(SSP - BSP)}$$

### 【0012】

で定義され、式中、  $SR$  = 種添加速度、  $DR$  = 金属酸化物析出速度、  $BSP = 50$  ミクロンより大きい床物質の特定個数、および  $SSP = 50$  ミクロンより大きい種物質の特定個数である；

これによって、該床物質の特定個数をキログラム当たり約  $7.60 \times 10^7$  から約  $1.77 \times 10^6$  粒子の範囲内に制御する方法を提供する。

### 【0013】

本発明の方法は、金属塩化物の熱加水分解において、流動床の粒子サイズを制御する手段を提供するものである。この方法では、該床の粒子サイズの増大または低下のいずれかを可能にして該特定個数を維持し、それにより、予め決定され

た範囲内または予め決定された値の範囲内で該床の平均（average）（または平均（mean））粒子サイズが維持される。好ましくは、該特定個数は、キログラムあたり $7.60 \times 10^7$ から $1.77 \times 10^6$ 粒子であり、これは約200から600ミクロンの該床物質の粒子の平均サイズに対応する。本発明は、該床に過剰にまたは過少に種が入れられた場合に、該床物質の粒子サイズを修正する方法を提供するものである。

#### 【0014】

該種物質は、典型的には製造条件下で不活性である固体からなるものである。該種物質の粒子サイズは25ミクロン未満から約400ミクロンまでの範囲で、粒子の大部分は45から180ミクロンの範囲であってもよい。好ましくは、該種物質は、50から180ミクロンの平均粒子サイズを有している。種の質量分率が平均値を中心に正規に分布し、かつ種の標準偏差は5ミクロンである場合には、該種サイズは、キログラムあたり $1.40 \times 10^7$ 個以上の特定個数に、好ましくは、 $1.52 \times 10^9$ から $6.62 \times 10^7$ 個の特定個数に対応する。該種物質は、小さな粒子（サイズで約50ミクロン未満）を含んでもよく、それらは種として機能しそうもないが、該種および／または成長している粒子上に金属酸化物の層が形成されるに伴い該層に組込まれてもよい。

#### 【0015】

本発明における特定の1つの実施形態においては、金属塩化物の供給源は、金属の塩化水素酸洗いによって製造されるような金属塩化物の水溶液である。具体例として、表面から酸化物を除去して亜鉛メッキのような更なる処理を可能にするために、鋼の塩化水素酸洗いしたものがある。慣用的に酸洗い廃液として知られているこのような溶液は、典型的には、いくぶんかの塩化第二鉄および0.5～10%のHClとともに、10～26%の塩化鉄を主に塩化第一鉄として含んでいる。

#### 【0016】

別の実施形態では、該金属塩化物は、顔料のTiO<sub>2</sub>を製造する塩素化方法からの副生成物である。この方法では、チタン含有の物質または鉱石を塩素化し、TiCl<sub>4</sub>およびその他の金属塩化物副生成物を製造する。続いて、該TiCl<sub>4</sub>

を該副生成物から分離し、酸化して顔料  $TiO_2$  を得る。該金属塩化物の副生成物は、強酸性であり、典型的には0またはそれ以下のpHを有し、多くの場合、存在する主な金属塩化物として塩化鉄を含有している。有利なことに、該金属塩化物が  $TiO_2$  工程からの副生成物である場合、金属塩化物は粒状コークスを含有することになる。該粒状コークスは、熱加水分解工程の条件下で反応し、所望の反応温度で操作するのに必要とする燃料の量を低減する。

#### 【0017】

驚くべきことに、金属塩化物の熱加水分解のための流動床での粒子サイズ制御は、サイクロン微粒子の再利用と不活性固体を含む種物質の添加を組み合せることにより達成することができ、ここで、種物質の添加速度は、床物質の粒子サイズ分布に基づいており、金属酸化物の析出速度は、金属塩化物添加速度および種物質の粒子サイズ分布に基づいていることを見出した。これは、本実施と比較して、以下の利点を提供するものである。

#### 【0018】

- (1) 下流の装置を汚染し、装置洗浄のための操作停止および生産量減少を招く粉塵層を防止すること。
- (2) 生産量を減少させ、反応装置、特に反応装置内の耐熱性材料の寿命を短くすることになる該床物質の廃棄および再充填のための操作停止を防止すること。
- (3) 該床粒子が過度に大きくなるかまたは過度に小さくなった場合に発生することができる規格外金属酸化物製品粒子の可能性を低減すること。
- (4) HCl製品における粉塵のキャリーオーバーにより品質悪化した製品HClの可能性を低減すること。
- (5) 粉塵の存在により下流のスクラバーが破壊したりまたは作動しなかった場合に粉塵放出の可能性を低減すること。
- (6) 該平均床粒子サイズが小さすぎる場合や種が過剰に添加された場合に発生することができる非常に高い吹きあふれ速度 (blowover rate) の可能性を低減すること。
- (7) 吹きあふれ速度が過度に大きい場合に発生することができるサイクロン

下向管 (d o w n l e g) の詰まりの可能性を低減すること。

### 【0019】

本発明の方法で製造された該酸化鉄には、多くの用途があり、例えば以下のものが挙げられる。

### 【0020】

- (1) フェライト製造用の原料。
- (2) 塗料およびセメント工業における着色剤
- (3) 重コンクリート製造用の荷重剤
- (4) 耐熱材製造における試薬
- (5) 鉄工業の原料

### 【0021】

#### (発明の詳細な説明)

本発明は、熱加水分解が化学量論的にまたは酸化条件で実施される金属塩化物の熱加水分解の方法において、サイクロン微粒子の再利用および不活性固体からなる種物質の添加の組合せによって流動床の粒子サイズを制御するものであり、ここで、該種物質の添加速度は、該床物質と該種物質の粒子サイズ分布に基づき、そして該金属酸化物析出速度は該金属塩化物の添加速度に基づく方法を提供するものである。

### 【0022】

#### (熱加水分解工程)

金属塩化物の熱加水分解は周知の工程であり、この工程により金属塩化物は水の存在下で熱的に分解し金属酸化物およびHClを形成する。その工程、歴史および多くのパラメーターについての良き概説は、E. M. L. Peek, Ph. D. Thesisによる「Chloride Pyrohydrolysis」Technical University Delft, 1996に見ることができ、それに教示するところは引用により本明細書に組み入れる。この研究では、該熱加水分解工程において最も重要な課題のひとつが流動床での粒子サイズの制御であるとしばしば規定している。本発明は、粒子サイズ制御の方法を提供するものである。

**【0023】**

本発明において、金属塩化物は流動床反応装置において熱加水分解を受け、金属酸化物および塩化水素を生成する。本発明は、金属が、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、クロム、シリコン、チタン、マグネシウム、ヒ素、アンチモン、またはそれらの混合物を含む群から選ばれる金属塩化物の処理に適応可能である。該金属塩化物は、多数の製法に関連したルートのものが可能であるが、特に、該金属塩化物は、鋼の酸洗いに由来するもの（すなわち酸洗い廃液）および塩素化工程によるTiO<sub>2</sub>製造からのような副生成物である。該金属塩化物は、溶液、スラリーまたは固体の形態が可能である。固体形態の金属塩化物を有することが、添加されるべき反応に必要な水のみを用いて定常速度での反応装置の能力を向上させるためには、有利であろう。

**【0024】**

該金属塩化物は、前記反応装置に導入される前に、いくつかの前処理を受ける必要があり得る。特に酸洗い廃液の熱加水分解では、金属濃度および反応装置能力を向上させるために、この前処理に幾分かの水分の除去が含まれてもよい。他の前処理方法には、ろ過または他の分離技術が含まれ得る。

**【0025】**

該金属塩化物は、1つまたはそれ以上の供給ランスを通して該反応装置に導かれる。供給ランスとは、該反応装置に金属塩化物を導く如何なる方法をも含むものとする。供給ランスの位置は、本発明では重要ではない。底部、上部、または側面部（該床の表面上部または下部のいずれでも）のような如何なる標準的な供給ランス位置でも使用することができる。

**【0026】**

該反応装置は、600～1000°Cの温度で操作する。温度は、どちらも該反応装置の底部に供給される炭素系の燃料と酸素含有ガスとの燃焼、典型的には空気との燃焼により維持される。該炭素系燃料は、ガス状、たとえば天然ガス；液体、たとえばオイル；または固体、たとえば石炭であることができる。本発明では、該反応装置は、すくなくとも化学量論量の酸素存在下で操作する。好ましくは、該反応装置は、過剰酸素、より好ましくは5～10%の過剰酸素での酸化条

件下で操作する。

#### 【0027】

該金属塩化物が  $TiO_2$  製造工程からの副生成物の場合、該金属塩化物は、有利にも、チタン含有物質の塩素化工程からの未反応の粒状コークスを含有することができる。供給される該金属塩化物中の粒状コークスの存在により、該熱加水分解工程での温度維持に必要な燃料の一部が提供されることが可能となる。粒状コークスを含有する金属塩化物では、該コークスの消費を最大化するために該反応装置の底部に供給ランス配置を有することが好ましい。

#### 【0028】

燃焼ガスだけでなく他の反応物および製品を上方へ移動させることは、該床の流動化の方法を提供するものである。流動化は、該金属塩化物の熱的加水分解により金属酸化物および塩化水素の生成をもたらすような反応物の混合手段を提供するものである。

#### 【0029】

##### (床物質)

該流動床は、典型的には金属酸化物粒子からなる粒状床物質からなり、その金属酸化物粒子は製品の金属酸化物または製造条件下で不活性であるその他の金属酸化物と同じ金属酸化物であってもよい。該粒状床物質は、該特定個数がキログラムあたり  $7.60 \times 10^7$  から  $1.77 \times 10^6$  個の範囲であるような粒子サイズ分布を有するべきである。この範囲の特定個数は、標準偏差が 40 である、正規分布で約 200 から約 600 ミクロンの平均粒子サイズに対応する。この粒子サイズにおいて、上記床は、製品金属酸化物がそれら上に析出するのに充分な表面積を付与する点で、効率的に操作される。

#### 【0030】

該金属塩化物は、該床で反応し、金属酸化物および塩化水素をもたらす。金属酸化物が主として、粒状床物質上に析出する。該粒子が大きくなりすぎて流動化を停止させないように、粒子を除去する手段が該床内には存在する。粒子を除去する手段は、底部の排出管または側面の溢出管を通すなどの当該技術において公知の方法とすることができます。

**【0031】**

床粒子の粒子サイズ分布は、一連のスクリーンを通して試料をふるい分けるような任意の慣用的方法により、あるいは当該技術分野において周知である光散乱電子装置により、好ましくは試料を一連のスクリーンに通して試料をふるい分けて、それぞれのスクリーン上に残った粒子を計量することにより決定することができる。本発明では、該工程を開始する前に床粒子の粒子サイズ分布を決定することは好都合であり、50ミクロンより大きい粒子の特定個数を計算し、本発明の該工程において特定個数を粒子サイズ制御の基礎として用いる。あるいは、床粒子サイズ分布および特定個数は、床粒子サイズ分布がキログラムあたり $7.60 \times 10^7$ から $1.77 \times 10^6$ 個の特定個数(200から600ミクロン)内である限り、開始後に決定することができる。

**【0032】****(サイクロン微粒子)**

製造される金属酸化物の一部は、床粒子上に析出はせず、反応装置から排気ガスとともに移動する。これらは排気ガスとともに反応装置をでる金属酸化物の微粒子であり、下流で、典型的にはサイクロン中で集塵され、サイクロン微粒子として知られるものである。本発明において、このサイクロン微粒子が集塵されると、それらは、たとえばサイクロンの下向管または立て管によって該サイクロンから直接該反応装置に戻されて、種物質として働き、該種物質上で新たに形成された金属酸化物は析出することができる。該サイクロン微粒子は、典型的にはサイズが25ミクロン未満から300ミクロンサイズの範囲の金属酸化物粒子から成っている。排気された微粒子を該床に戻すことにおいて、サイクロン効率が高いことが好ましく、特に98%より大きいことが好ましい。

**【0033】****(種物質)**

本発明では、サイクロン微粒子に加えて、種物質を該反応装置に添加する。この種物質は不活性な固体からなり、典型的には金属酸化物であり、該金属酸化物は、製品と同じ金属酸化物であるか、製造条件下で不活性な物質であるその他の金属酸化物または金属物質である。種物質として添加することができる金属酸化

物の例としては、酸化鉄（赤鉄鉱および／または磁鉄鉱）、シリカ、二酸化チタン、ジルコン砂、ジルコニア、シリケート、鉱物砂、アルミナ、製鋼所由来のスラグ物質、およびそれらの混合物が含まれる。該種物質は、キログラムあたり $1.4 \times 10^7$  以上の特定個数、または好ましくは $1.52 \times 10^9$  から $6.62 \times 10^7$  個の特定個数の範囲を有するべきである。粒子サイズは、25ミクロン未満から400ミクロンの範囲であり、平均粒子サイズが50から300ミクロン、好ましくは50から180ミクロンとすることができます。

#### 【0034】

上記金属塩化物が $TiO_2$ 製造用塩素化工程の副生成物ルート由来の場合、この金属塩化物はそれら自体、種物質として作用することができる $TiO_2$ 工程からの鉱石の吹きあふれ由来の不活性固体を含むことができる。したがって、前記種物質は、二酸化チタンおよびシリカを含む。

#### 【0035】

上記種物質は、使用できる任意の供給ランスを通じて反応装置に添加することができる。該供給ランスの位置は重要でなく、任意の通常の供給ランスの配置でも利用できる。種物質は、不活性固体が液体中に、もっとも典型的には水中に分散したスラリーとして、または固体として添加することができる。好ましくは、種物質は単一の流れとして、金属塩化物と一緒にする。

#### 【0036】

種物質を、反応装置始動前に決定することができる床物質の特定個数と、金属塩化物の添加速度に基づいた金属酸化物の析出速度と、種物質の前記特定個数に基づいた速度で、反応装置へ添加する。金属塩化物の添加速度は、反応装置の設計および工業的ノウハウに基いている。具体的には、金属塩化物の添加速度は、床において局所的な過冷却が起きないように、熱い反応装置床中に金属塩化物を分散させるときの供給ランスの効率性によって設定される。金属酸化物の析出速度は、金属塩化物の添加速度から決定される。これは、反応の化学量論を用いて、金属酸化物の生成量を計算することにより行われる。それぞれの金属塩化物は、その最も安定で十分に酸化された状態へと十分に変換されると考えられる。

#### 【0037】

定常状態での関係を式1で定義すると、この式は前記流動床反応装置での粒子サイズ制御の基準としての役割を果たす。

【0038】

【数3】

$$SR = DR \times \frac{BSP}{(SSP - BSP)} \quad (1)$$

【0039】

式中、 $SR$  = 種添加速度であり、典型的には  $K\ g/h\ r$  で測定され、 $DR$  = 金属酸化物析出速度であり、典型的には  $K\ g/h\ r$  で測定され、 $BSP$  = 床物質の特定個数であり、典型的には粒子数/ $K\ g$  で測定され、 $SSP$  = 種物質の特定個数であり、典型的には粒子数/ $K\ g$  で測定される。ここで、床物質の平均粒子サイズは、約 200 から 600 ミクロンの範囲で維持され、それぞれキログラムあたり  $7.60 \times 10^7$  から  $1.77 \times 10^6$  個の特定個数に対応する。本明細書にて定義される特定個数は、合計した床または種物質のキログラムあたり、サイズが 50 ミクロンより大きい、粒子、すなわち床粒子または種粒子の数を意味する。あるいは、式1は式2に書換えることができ、

【0040】

【数4】

$$\frac{SR}{DR} = \frac{BSP}{(SSP - BSP)} \quad (2)$$

【0041】

金属酸化物の析出速度に対する該種添加速度と、該床物質および該種物質の特定個数の関係を付与するものである。該種物質の平均粒径の範囲および析出速度に対する種添加速度の比は、それらが、定常状態に達する前の過渡期間中、キログラムあたり  $7.60 \times 10^7$  から  $1.77 \times 10^6$  個の特定個数、または平均粒子サイズ 200 から 600 ミクロンの範囲内に該床物質を維持するようにする。

【0042】

(図の説明)

図1は、種物質の粒子サイズ（特定個数の見地から）を、析出速度に対する種

(金属酸化物の析出速度に対する種添加速度の比、金属酸化物の析出速度は金属塩化物の添加速度に基づく) に対してプロットしたグラフである。境界線または区域は、流動床での粒子サイズの制御を可能にする操作域を規定する。操作域は領域1および2で規定され、1が好ましく、2は好ましくないが粒子サイズを制御するパラメーター設定内であり、許容できる。操作域1および2の外部域は、流動床においては粒子サイズの制御が困難であるか、または好ましくないような高コストでの操作条件となる。

#### 【0043】

領域3は、種物質の粒子サイズの下限、すなわち標準偏差5である50ミクロンの種物質平均粒子サイズより規定され、キログラムあたり $1.52 \times 10^9$ 個の特定個数に対応する。(この特定個数は、粒子サイズに反比例するため、これが種物質の特定個数の上限となることに注意されたい。) 領域3では、種物質の粒子は小さすぎるため種として有効に作用しない。そのような粒子は、成長する床粒子の被覆に取り込まれることができる。小さな種粒子サイズは、高い吹きあふれにより、より高いサイクロン再利用率となる。

#### 【0044】

領域4は、床物質の粒子サイズの下限、すなわち標準偏差40である200ミクロンの平均床物質粒子サイズより規定され、キログラムあたり $7.60 \times 10^7$ 個の特定個数に対応する。この粒子サイズ以下では、すなわち該図の領域4では、サイクロンを通過して再利用する必要がある床粒子の高い吹きあふれがある。

#### 【0045】

領域5は、析出に対する種の比率の上限を規定するものである。この限度は、工程の経済的面で設定される。種のコストおよび得られる製品品質によって、種の許容添加速度が決まる。領域5において、析出に対する種の高い比率は、高い操作コストとなる。この比率は、典型的には0.3未満または0.3に等しく、あるいは別に表現すれば、種の添加速度は、金属酸化物が床粒子上に析出する速度の30%以下である。種速度が高いほど、該系への熱的付加も高くなる。

#### 【0046】

領域6は、種物質の粒子サイズおよび床物質の粒子サイズの上限を規定するものである。種および床物質の粒子サイズの上限は、粉塵形成（金属が鉄の場合は赤色粉塵）を防止する所望の過渡期および定常状態での粒子サイズによって設定される。種の粒子サイズでは、上限は300ミクロンで標準偏差5であり、キログラムあたり $1.40 \times 10^7$ 個の特定個数に対応する。該床の粒子サイズでは、この上限は600ミクロンで標準偏差40であり、キログラムあたり $1.77 \times 10^6$ 個の特定個数に対応する。式1または2の定常状態の関係では、有効な解決を得るには、種のサイズは該床物質のサイズよりも小さくなければならない。領域6では、床粒子サイズは大きすぎて、その上に製品金属酸化物に析出するのに十分な表面積を付与できない。

#### 【0047】

##### (制御の戦略)

種物質の添加についての定常状態での関係は、上記の式1で規定した。この式から、金属酸化物の前記析出速度（金属塩化物添加速度に基いたもの）および既知の床物質と種物質の特定個数より、床物質の粒子サイズを制御するために、種粒子の添加すべき速度を計算することができる。

#### 【0048】

本明細書中では、特定個数は、50ミクロンより大きい粒子のみを計算すると仮定して、所与の粒子サイズ分布のキログラムあたりの計算された粒子数と規定する。（約50ミクロン未満の粒子は、種添加（seeding）には有効ではなさそうである。）特定個数は、「正規分布」を用いることにより粒子サイズと関係づけることができる。本明細書中において、正規分布は、平均値に関して均一に分布した質量の分布と定義する。この正規分布の広がりは、標準偏差により決定する。本発明での使用の場合、床分布の標準偏差は40ミクロンであり、種分布の標準偏差は5ミクロンである。

#### 【0049】

特定個数は、以下の手法で計算した。

- 1) 当該固体、たとえば床物質または種物質の代表的な試料を得る。
- 2) 該固体試料の質量を測定する。

3) 知られていないならば、該試料の粒子密度を測定する。粒子密度は、各々の粒子の密度である。(熱加水分解では、通常粒子密度は十分に分っている。)

4) 試料の粒子サイズ分布を測定する。これは、数多くの手法のいずれかで行うが、もっとも一般的には一連のスクリーンを使用する。この測定の結果は、粒子サイズ  $D_P$  の関数として、粒子の質量画分  $x_i$  の一覧表となる。

5) 試料の特定個数 (SP) を、以下の手法に従い計算する。

#### 【0050】

##### 【数5】

$$SP = \sum_{i>50} \frac{6x_i}{\pi D_P^3 \rho} \quad (3)$$

#### 【0051】

式中、

$x_i$  = サイズ  $i$  の固体の質量分率

$\pi = 3.1415$

$D_P$  = サイズ  $i$  の固体の粒子サイズ [メートル]

$\rho$  = サイズ  $i$  の粒子の密度 [ $K g / m^3$ ]

$\Sigma = 50$  ミクロンより大きい粒子の総和 ( $i > 50$ )。

#### 【0052】

式3は、球状粒子 (球の体積 =  $\pi D^3 / 6$ 、  $D$  = 球の直径) に適用されるものである。もし粒子が角張っているならば、形状要因を分母に追加することができる。典型的には熱加水分解では、粒子は丸く、多孔性度は非常に低い。上記標準式は、いかなる修正を行わなくても、通常は充分である。

#### 【0053】

(床の一定粒子サイズを維持する方法)

1) 流動床反応装置から固体の代表的な試料を取り出す。上記に示した方法で

床物質の特定個数を計算する。

2) 種物質の代表的な試料を得る。上記に示した方法で、種物質の特定個数を計算する。

- 3) 金属塩化物の添加速度および該金属塩化物の組成を得る。
- 4) 金属塩化物の添加速度から、製造される金属酸化物の質量を、これら金属塩化物の酸化がもっとも高い酸化状態であると仮定して、計算する。これは金属酸化物の析出速度である。
- 5) 種粒子が添加されるべき速度を、式1を解き、決定する。

#### 【0054】

(床の粒子サイズを増大させる方法)

- 1) 床物質の目標サイズの粒子サイズ分布を設定する。この場合、それは床に含まれる現在のサイズよりもより大きくなることになる。新しい目標サイズの分布に対応する特定個数を計算する。あるいは、床物質の目標特定個数は、図1に示した所望の操作領域から選んでもよい。
- 2) 種物質の代表的な試料を得る。上記に示した方法で、該種物質の特定個数を計算する。(床物質試料は、この場合必要ではないことに注意されたい。)
- 3) 金属塩化物の添加速度および該金属塩化物の組成を得る。
- 4) 金属塩化物の添加速度から、これら金属塩化物がその最も酸化された状態に酸化されると仮定し、製造される金属酸化物の質量を計算する。これは、金属酸化物の析出速度である。
- 5) 目標床物質の特定個数および種物質の特定個数を用いて式1を解き、種粒子の添加すべき速度を求める。

#### 【0055】

(床の粒子サイズを低下させる方法)

- 1) 床物質の目標サイズの粒子サイズ分布を設定する。この場合、それは床物質に含まれる現在のサイズよりもより小さくなることになる。新しい目標サイズの分布に対応する特定個数を計算する。あるいは、床物質の目標特定個数は、図1に示した所望の操作領域から選んでもよい。
- 2) 種物質の代表的な試料を得る。上記に示した方法で、該種物質の特定個数を計算する。(床物質試料は、この場合必要ではないことに注意されたい。)
- 3) 金属塩化物の添加速度および金属塩化物の組成を得る。
- 4) 金属塩化物の添加速度から、これら金属塩化物がその最も酸化された状態

に酸化されると仮定し、製造される金属酸化物の質量を計算する。これは、金属酸化物の析出速度である。

5) 目標の床物質の特定個数および種物質の特定個数を用いて式1を解き、種粒子の添加すべき速度を求める。

#### 【0056】

(種が過剰である (over-speeded) 床を修正する方法)

種が過剰である床は、経時に低下する床粒子サイズにより特徴付けられ、さらにサイクロンへの微粒子物質の高い吹きあふれ速度により特徴付けることができる。

#### 【0057】

1) 床物質の目標サイズの粒子サイズ分布を設定する。この場合、それは床物質に含まれる現在のサイズよりも大きくなることになる。新しい目標サイズの分布に対応する特定個数を計算する。あるいは、床物質の目標特定個数は、図1に示した所望の操作領域から選んでもよい。

2) 種物質の代表的な試料を得る。上記に示した方法で、種物質の特定個数を計算する。

3) 金属塩化物の添加速度および該金属塩化物の組成を得る。

4) 金属塩化物の添加速度から、これら金属塩化物がその最も酸化された状態に酸化されると仮定し、製造される金属酸化物の質量を計算する。これは、金属酸化物の析出速度である。

5) 目標の床物質の特定個数および種物質の特定個数を用いて式1を解き、種粒子の添加すべき速度を求める。種添加速度を所望の値に低下させる。種添加速度を低下する別の方法は、床に供給される金属塩化物の添加速度を、式1が所望の床物質の特定個数について満足する点まで、増大させることである。

#### 【0058】

(種が過少である (under-speeded) 床を修正する方法)

種が過少である床は、経的に大きく増大する床粒子サイズにより特徴づけられる。

#### 【0059】

1) 床物質の目標サイズの粒子サイズ分布を設定する。この場合、それは床物質に含まれる現在のサイズよりも典型的にはより小さくなることになる。床物質の新しい目標サイズの分布に対応する特定個数を計算する。あるいは、床物質の目標特定個数は、図1に示した所望の操作領域から選んでもよい。

2) 種物質の代表的な試料を得る。上記に示した方法で、種物質の特定個数を計算する。

3) 金属塩化物の添加速度および該金属塩化物の組成を得る。

4) 金属塩化物の添加速度から、これら金属塩化物がその最も酸化された状態に酸化されると仮定し、製造される金属酸化物の質量を計算する。これは、金属酸化物の析出速度である。

5) 目標床物質の特定個数および種物質の特定個数を用いて式1を解き、種粒子の添加すべき速度を求める。種添加速度を所望の値に増大させる。種添加速度を増大する別の方法は、床に供給される金属塩化物の添加速度を、式1が所望の床物質の特定個数について満足する点まで、低下させることである。

#### 【0060】

##### (比較例A)

流動床反応槽に、下記の表に記載された粒子サイズ分布を有する床物質を充填した。式3を用いて、この開始床物質の特定個数は、キログラムあたり $6.82 \times 10^7$ 個と算出した。種物質の粒子サイズ分布も該表に示す。この種物質の特定個数を、式3を用い、キログラムあたり $9.76 \times 10^8$ 個と計算した。床物質および種物質の粒子密度は、ともに $5200 \text{ Kg/m}^3$ であった。塩化第一鉄を含む既知の組成の金属塩化物の供給に基づいて、金属酸化物析出速度は、 $430 \text{ Kg/hr}$ と決定した。該種物質の添加速度は、 $0.5 \text{ Kg/hr}$ であった。

#### 【0061】

##### 【表1】

粒子サイズ (ミクロン)	床物質質量画分 (質量%)	種物質質量画分 (質量%)
27	0.00	0.0
38	0.00	3.0
53	0.30	17.0
75	1.58	56.0
106	5.26	22.0
150	15.53	1.0
212	22.18	1.0
300	33.27	0.0
420	15.27	0.0
595	5.59	0.0
841	1.02	0.0
1200	0.00	0.0
2000	0.00	0.0

### 【0062】

この添加速度では、この床物質は成長を続け、最終的に「赤色粉塵」事象になった。赤色粉塵事象の後、式1を用いて、種物質のこの添加速度が低すぎるため、その系が図1に図示された操作ウインドウの外側のウインドウに向かい移動したと判断した。次いで、式1を用い、開始床物質の特定個数で床を維持するために、種物質の添加速度を計算した。この速度は、およそ32.3Kg/hrであった。

### 【0063】

#### (実施例)

比較例Aの工程を、同じ種物質(キログラムあたり9.76×10<sup>8</sup>個)、開始床物質および上記のような金属酸化物析出速度を用い、繰り返した。図1の操作ウインドウ内をいまだ維持する一方、式1を用いて種添加速度を選択して7.

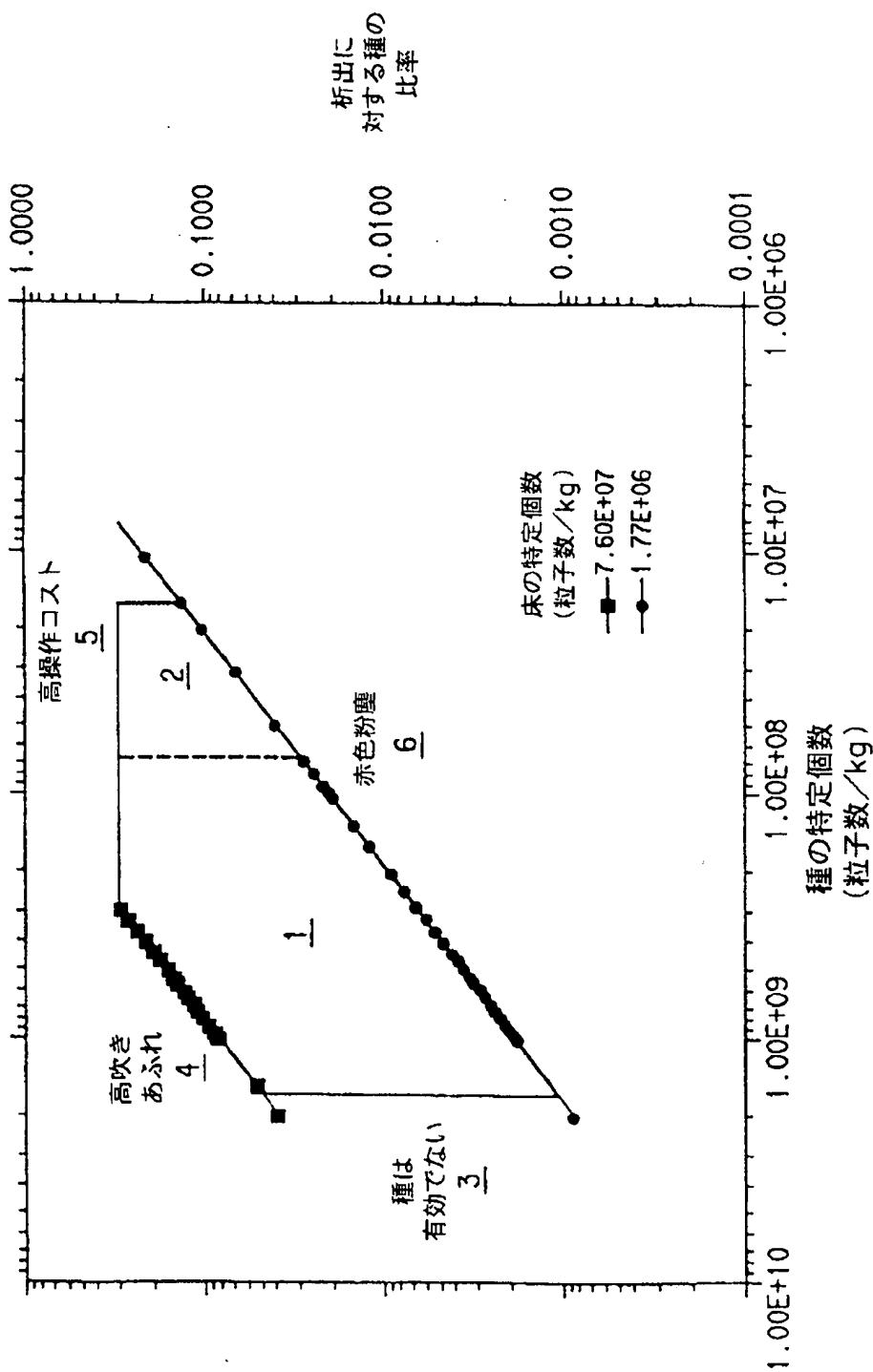
3 K g / h r とすることにより該床物質の粒子サイズ分布が少し増大した。この種物質添加速度により、定常状態での床物質に対して、 $1.63 \times 10^7$  個 / K g の特定個数となった。この特定個数は、標準偏差 40 で平均値 300 ミクロン周辺の正規分布に対応した。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

金属酸化物の析出速度に対する種物質の添加速度とキログラムあたりの粒子数で示した種物質の粒子サイズ分布との関係を示したグラフである。境界線の内部領域が、流動床での金属塩化物の熱加水分解工程における粒子サイズを制御する操作域である。

【図1】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT, US 99/11551
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C01B13/22		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C01B C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 866 363 A (LAPORTE TITANIUM LIMITED) 26 April 1961 (1961-04-26) page 1, line 12 -page 4, line 25 ---	1
A	GB 971 747 A (LAPORTE TITANIUM LIMITED) 7 October 1964 (1964-10-07) claim 1 ---	1
A	GB 991 318 A (BRITISH TITAN PRODUCTS COMPANY LIMITED) 5 May 1965 (1965-05-05) page 1, line 27 -page 4, line 96 ---	1
A	GB 1 056 293 A (BRITISH TITAN PRODUCTS COMPANY LIMITED) page 3, line 9 - line 106 ---	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the International search  21 September 1999		Date of mailing of the International search report  01/10/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Clement, J-P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 99/11551

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 866363 A		NONE	
GB 971747 A		DE 1177114 B NL 130623 C NL 261603 A US 3148027 A	08-09-1964
GB 991318 A		BE 672781 A BE 627783 A DE 1266278 B DE 1294938 B FI 42071 B FR 89766 E FR 1355624 A GB 1064569 A NL 134895 C NL 288332 A NL 6515385 A US 3463610 A US 3531247 A	24-05-1966 02-02-1970 29-11-1967 19-06-1964 31-05-1966 26-08-1969 29-09-1970
GB 1056293 A		BE 661202 A DE 1249225 B FR 1432004 A NL 6503408 A US 3385665 A	16-09-1965 03-06-1966 20-09-1965 28-05-1968

---

フロントページの続き

(72)発明者 ホワイティング ゲーリー ケン  
アメリカ合衆国 21901 メリーランド州  
ノースイースト シーセル ドライブ

45

(72)発明者 ライク スティーブン アーウィン  
アメリカ合衆国 19808 デラウェア州  
ウィルミントン ホプキンス ドライブ

3516

F ターム(参考) 4G042 DA01 DB11 DB36 DE04 DE12